

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.11.2004

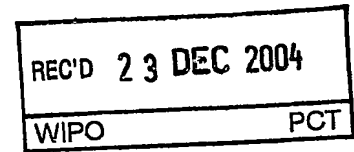
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月12日
Date of Application:

出願番号 特願2003-382668
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-382668]

出願人 関東電化工業株式会社
Applicant(s):

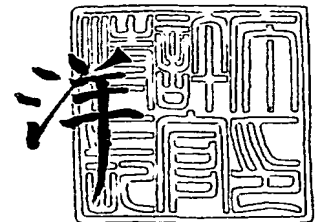


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 032374
【提出日】 平成15年11月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県渋川市金井 4 2 5 番地 関東電化工業株式会社記録材料研
 究所内
 【氏名】 飯沼 秀彦
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県渋川市金井 4 2 5 番地 関東電化工業株式会社記録材料研
 究所内
 【氏名】 林 政友
【特許出願人】
 【識別番号】 000157119
 【氏名又は名称】 関東電化工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100089705
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区
 ユアサハラ法律特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 社本 一夫
 【電話番号】 03-3270-6641
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076691
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 増井 忠弼
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075270
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小林 泰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100080137
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千葉 昭男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096013
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 富田 博行
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094008
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 沖本 一暁
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 051806
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1

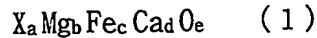
【物件名】

要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1) :



(XはLi, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Bi, またはそれらの組み合わせであり;

a, b, c, 及びdは

$$0.001 \leq R(X) \leq 0.15,$$

(ただしR(X)は以下の式:

$$R(X) = a \times (Aw(X) + (n/2) \times Aw(O)) / (a \times (Aw(X) + (n/2) \times Aw(O)) + b \times Fw(MgO) + (c/2) \times Fw(Fe_2O_3) + d \times Fw(CaO))$$

で表され、;

Aw(X)及びAw(O)はそれぞれX及びOの原子量を表し;

nはXの酸化数を表し;

Fw(A)はAの式量を表す)

$$0.01 \leq b/(b+c/2) \leq 0.85, \quad \text{及び}$$

$$0 \leq R(Ca) \leq 0.15$$

(ただしR(Ca)は以下の式

$$R(Ca) = d \times Fw(CaO) / (a \times (Aw(X) + (n/2) \times Aw(O)) + b \times Fw(MgO) + (c/2) \times Fw(Fe_2O_3) + d \times Fw(CaO))$$

で表され;

Fw(A)はR(X)について記載の通りである)

を充たし、

eはX, Mg, Fe, 及びCaの酸化数により定まる数である)

の組成を有するMg系フェライト材料。

【請求項 2】

XがLi, Na, K, Sr, Y, La, Ti, Zr, V, Al, Si, P, Bi, またはそれらの組み合わせである請求項 1 に記載のMg系フェライト材料。

【請求項 3】

絶縁破壊電圧が1.5～5.0 kVである請求項 1 又は 2 に記載のMg系フェライト材料。

【請求項 4】

飽和磁化が30～80 emu/gである請求項 1～3 の何れかに記載のMg系フェライト材料。

【請求項 5】

b及びcが

$$0.01 \leq b/(b+c/2) \leq 0.30$$

を充たす請求項 1～4 の何れかに記載のMg系フェライト材料。

【請求項 6】

平均粒子径が0.01～150 μmである請求項 1～5 のいずれかに記載のMg系フェライト材料。

【請求項 7】

請求項 1～6 の何れかに記載のMg系フェライト材料を含む電子写真現像用キャリア。

【請求項 8】

樹脂で被覆された請求項 1～6 の何れかに記載のMg系フェライト材料を含む電子写真現像用キャリア。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の電子写真現像用キャリアとトナーとを含む電子写真用現像剤。

【請求項 10】

キャリアに対するトナーの重量比が2～40重量%である請求項 9 に記載の電子写真用現像剤。

【請求項 11】

i) 原料を混合する工程と ii) 最高到達温度が 800～1500℃である粒子成長工程と iii) 最高到達温度が 300～1000℃である酸素含有雰囲気でのコンディショニング工程とを含む、請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の Mg 系フェライトの製造方法。

【請求項 12】

工程 iii) の雰囲気酸素濃度が工程 ii) の雰囲気酸素濃度よりも高い、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

工程 iii) の雰囲気が酸素濃度 0.05～25.0 vol. % の不活性ガス雰囲気である請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

工程 ii) の雰囲気が酸素濃度 0.001～10.0 vol. % の不活性ガス雰囲気である請求項 11～13 の何れかに記載の方法。

【請求項 15】

原料混合工程 i) が Mg 含有化合物及び Fe 含有化合物を含むスラリーを作成する工程と該スラリーを造粒乾燥する工程とを含む、請求項 11～14 の何れかに記載の方法。

【請求項 16】

Mg 含有化合物及び Fe 含有化合物を含むスラリーが、Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Bi, Ca 又はそれらの組み合わせを含有する化合物をさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

Mg 含有化合物及び Fe 含有化合物を含むスラリーがバインダーをさらに含み、スラリー中の原料の総量に対するバインダーの量が 0.1～5 重量%である、請求項 15 又は 16 に記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】Mg系フェライト並びに該フェライトを用いた電子写真現像用キャリア及び現像剤

【技術分野】

【0001】

本発明はMg系フェライト磁性材料に関する。該材料は、電子写真法を利用する複写機やプリンタといった現像装置において2成分系現像用キャリアに使用することができ、該キャリアを用いた現像剤にも使用できる。

【従来の技術】

【0002】

電子写真法は、光導電性の感光体上に静電潜像を形成し、この像にトナーを付着させて現像する方法であり、2成分現像法と1成分現像法に大別される。2成分現像法は、キャリア及びトナーの2成分を含む現像剤を使用する方法であり、キャリアとして磁性キャリアが使用されることが多い。

【0003】

磁性キャリアを使用する2成分現像法では、まず現像剤を現像器内で攪拌混合し、キャリア及びトナー間の摩擦により、トナーを所望の程度まで帯電させる。次に、磁性を有するマグネトロール（以下、ロールと表記する）に現像剤を供給し、磁力線に沿って現像剤の穂立ちを形成させる。この穂立ちが磁気ブラシと呼ばれる。この様にして形成された磁気ブラシを感光体表面と接触させることにより、帯電したトナーを感光体表面に付着させる。トナーは静電潜像に合わせて付着するため、トナーが所望の像を形成する。

【0004】

トナーが感光体に移されるのに対し、磁性キャリアはロール上に残存して回収され、再利用される。従って、キャリアは高寿命であることが望ましい。

電子写真法は複写機、プリンタ、FAXなど幅広い分野で用いられているが、さらなる高画質化、高解像度化、並びに階調性及び細線再現性の改善等が求められている。画質低下の原因の一つは、キャリアを介した静電潜像電位のリークである。このリーク現象は、低抵抗のキャリアで起きやすい。しかし、当初は高抵抗のキャリアであっても高電圧を印加することにより絶縁破壊が起き、その結果、リークが起きることがある。

【0005】

近年、高画質化のため、感光体及びロール間に高いバイアス電位が印加される傾向にある。かかる高バイアス電位では、従来のキャリアでは絶縁破壊が起きることがある。そこで、絶縁破壊電圧が高く長寿命の電子写真現像用キャリアが求められている。

【0006】

高画質化のためには、絶縁破壊電圧の向上に加え、磁性キャリアの飽和磁化を適切な範囲に調整する必要がある。なぜなら、飽和磁化が小さすぎるとキャリアの飛散やキャリア付着により画質が低下し、飽和磁化が大きすぎても、穂が硬くなって画質の低下を招くためである。

【0007】

従来、絶縁破壊電圧の高いフェライトキャリアとしてCu-Zn系フェライト（例えば特許文献1参照）、Mn-Mg系フェライト（例えば特許文献2参照）が用いられてきた。しかし近年の環境規制により、Cu、Zn、Mn、Co及びNiといった重金属の使用量の削減が望まれている。例えば米国カリフォルニア州法Title 22等ではNi、Cu、Zn等が規制対象とされ、またMn化合物は人の健康や生態系に有害のおそれのある化合物としてPRTR制度で指定されている。

【0008】

環境規制に対応した磁性キャリアとして、従来から用いられているマグネタイト（Fe₃O₄）が知られているが、マグネタイトには絶縁破壊電圧が低いという問題がある。さらに、マグネタイトには低抵抗という問題もあり、交流電圧を印加した場合には、各種樹脂で被覆し絶縁性を改善しても現像時にリーク現象が生じてしまう。マグネタイトを高抵抗化

するため、大気中で焼成して高抵抗の非磁性相 (Fe_2O_3 相) を生成するという試みも為されている。確かに Fe_2O_3 相の割合を増加させると絶縁破壊電圧は高くなるが、その一方で保磁力が増加するため、キャリア粒子間での凝集が生じて流動性が悪化し、フェライトキャリア並の画質が得られにくいという新たな問題が生じる。それに加え、マグネタイトは比較的飽和磁化が大きいので、磁気ブラシの穂が硬くなりすぎるという問題もある。

【0009】

任意の飽和磁化に調整でき環境規制にも対応できる酸化物キャリアとしては、 Mg-Fe-O 系の粉体が報告されている (特許文献3参照)。しかし、この方法ではバインダーを還元剤として添加し不活性ガス中で焼成が行われるため、 Fe の原子価が低く保たれる結果、マグネタイト及び MgO 相等の混在した粉体が生成する。従って、マグネタイトに起因する低い絶縁破壊電圧という問題が依然として残されている。

【0010】

Mg 及び Fe が単一相を形成した Mg 系フェライトは、化学量論組成を大気中で焼成することにより得られる。この Mg 系フェライトは、高い絶縁破壊電圧を有する。しかし、飽和磁化が $20 \sim 25 \text{ emu/g}$ という低い値であるという問題がある。

【0011】

従って、適切な飽和磁化と高い絶縁破壊電圧の両者を同時に実現するという課題が残されている。

【特許文献1】特許第1, 688, 677号公報

【特許文献2】特許第3, 243, 376号公報

【特許文献3】特許第2, 860, 356号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は上記のような事情に鑑みなされたものであり、環境規制に対応し高品質の画像が得られる磁性キャリア、特に Mg 系フェライト材料を含むキャリア、該 Mg 系フェライト材料の製造方法、及び該キャリアを含む電子写真現像剤を提供することを目的とする。

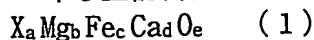
【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、 Li , Na , K , Rb , Cs , Ca , Sr , Ba , Y , La , Ti , Zr , Hf , V , Nb , Ta , Al , Ga , Si , Ge , P , As , Sb , Bi , 又はそれらの組み合わせを含有する Mg 系フェライト材料 (以下、「 Mg 系フェライト」とは、上記の元素を含有する Mg 系フェライトも含む) が、電子写真現像用キャリアに要求される性能 (例えば飽和磁化や絶縁破壊電圧) を有することを見出し、本発明を完成させた。また、該フェライト材料の特性が、少なくとも2つの加熱工程を有する本発明の製造方法により実現できること、特に前段の工程を不活性ガス雰囲気下で行い後段の工程を酸素含有雰囲気下で行うことによって実現できることも見出した。

【0014】

即ち上記課題は、式 (1)



(X は Li , Na , K , Rb , Cs , Sr , Ba , Y , La , Ti , Zr , Hf , V , Nb , Ta , Al , Ga , Si , Ge , P , Sb , Bi , またはそれらの組み合わせであり;

a , b , c , 及び d は

$$0.001 \leq R(\text{X}) \leq 0.15,$$

(ただし $R(\text{X})$ は以下の式:

$$R(\text{X}) = \frac{a \times (\text{Aw}(\text{X}) + (n/2) \times \text{Aw}(\text{O}))}{(a \times (\text{Aw}(\text{X}) + (n/2) \times \text{Aw}(\text{O})) + b \times \text{Fw}(\text{MgO}) + (c/2) \times \text{Fw}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + d \times \text{Fw}(\text{CaO}))}$$

で表され、;

$\text{Aw}(\text{X})$ 及び $\text{Aw}(\text{O})$ はそれぞれ X 及び O の原子量を表し;

n は X の酸化数を表し;

Fw(A)はAの式量を表す)

$$0.01 \leq b/(b+c/2) \leq 0.85, \text{ 及び}$$

$$0 \leq R(\text{Ca}) \leq 0.15$$

(ただしR(Ca)は以下の式:

$$R(\text{Ca}) = d \times \text{Fw}(\text{CaO}) / (a \times (\text{Aw}(\text{X}) + (n/2) \times \text{Aw}(\text{O})) + b \times \text{Fw}(\text{MgO}) + (c/2) \times \text{Fw}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + d \times \text{Fw}(\text{CaO}));$$

で表され、

Fw(A)はR(X)について記載の通りである)

を充たし、

eはX, Mg, Fe, 及びCaの酸化数により定まる数である)

の組成を有するMg系フェライト材料により解決される。

【0015】

本発明のMg系フェライト材料の絶縁破壊電圧は1.5～5.0kVであり、飽和磁化が30～80emu/gであり、平均粒子径が0.01～150μmである。

また上記課題は、該Mg系フェライト材料を含む電子写真現像用キャリア、該電子写真現像用キャリアとトナーとを含む電子写真用現像剤により解決する。

【0016】

さらに、上記課題はi)原料を混合する工程とii)最高到達温度が800～1500℃である粒子成長工程とiii)最高到達温度が300～1000℃である酸素含有雰囲気でのコンディショニング工程とを含む、Mg系フェライト材料の製造方法により解決する。原料混合工程i)はMg含有化合物及びFe含有化合物を含むスラリーを作成する工程と該スラリーを造粒乾燥する工程とを含む。Mg含有化合物及びFe含有化合物を含むスラリーは、Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Bi, Ca又はそれらの組み合わせを含有する化合物をさらに含んでもよい。Mg含有化合物及びFe含有化合物を含むスラリーはバインダーをさらに含んでもよく、スラリー中の原料の総量に対するバインダーの量は0.1～5重量%である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のMg系フェライト材料は磁性材料として各種の用途、例えば磁性流体、磁気記録媒体、電波吸収体、磁心材料等に使用することができ、特に電子写真現像剤で使用する事ができる。

本発明のMg系フェライト材料は、式(1)

$$\text{X}_a\text{Mg}_b\text{Fe}_c\text{Ca}_d\text{O}_e \quad (1)$$

(XはLi, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Bi, またはそれらの組み合わせであり;

a, b, c, 及びdは

$$0.001 \leq R(\text{X}) \leq 0.15, \text{ (ただし} R(\text{X}) \text{は以下の式:}$$

$$R(\text{X}) = a \times (\text{Aw}(\text{X}) + (n/2) \times \text{Aw}(\text{O})) / (a \times (\text{Aw}(\text{X}) + (n/2) \times \text{Aw}(\text{O})) + b \times \text{Fw}(\text{MgO}) + (c/2) \times \text{Fw}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + d \times \text{Fw}(\text{CaO}))$$

で表され、; Aw(X)及びAw(O)はそれぞれX及びOの原子量を表し; nはXの酸化数を表し; Fw(A)はAの式量を表す)

$$0.01 \leq b/(b+c/2) \leq 0.85, \text{ 及び}$$

$$0 \leq R(\text{Ca}) \leq 0.15 \text{ (ただし} R(\text{Ca}) \text{は以下の式}$$

$$R(\text{Ca}) = d \times \text{Fw}(\text{CaO}) / (a \times (\text{Aw}(\text{X}) + (n/2) \times \text{Aw}(\text{O})) + b \times \text{Fw}(\text{MgO}) + (c/2) \times \text{Fw}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + d \times \text{Fw}(\text{CaO}))$$

で表され; Fw(A)はR(X)について記載の通りである)

を充たし、

eはX, Mg, Fe, 及びCaの酸化数により定まる数である)

の組成を有する。

【0018】

ここで、Mgフェライト材料とは正スピネル構造又は逆スピネル構造のMg含有フェライトを含む材料を指し、単一相であっても複数の相を含んでもよく、スピネル構造以外の結晶構造を有する相やアモルファス相を含んでもよい。例えば、Feを含有するスピネル以外の相、例えばガーネット相やマグネトプランバイト相を含んでもよく、Feを含有しない相、例えばMgOやCa₂Fe₂O₅を含んでもよい。Mgフェライト材料の組成とは、Mgフェライト材料中の特定の相の組成ではなく、Mgフェライト材料全体の平均組成を指す。

【0019】

Xは、Li, Na, K, Rb, 及びCsといった1族元素、Sr及びBaといった2族元素、Yといった3族元素、Ti, Zr, 及びHfといった4族元素、V, Nb, 及びTaといった5族元素、Al及びGaといった13族元素、Si及びGeといった14族元素、P, Sb及びBiといった15族元素、またはこれらの組み合わせである。好ましくは、XはLi, Na, K, Sr, Y, La, Ti, Zr, V, Al, Si, P, Bi, またはそれらの組み合わせであり、更に好ましくは、Li, Na, Sr, 又はそれらの組み合わせである。

【0020】

所望のキャリア特性が得られればa, b, c, 及びdに特に制限はないが、a, b, c, 及びdの関数であるR(X)が0.001以上である場合には、元素Xの添加による効果の検出が容易である。R(X)の上限に特に制限はないが、好ましくは0.15以下であり、更に好ましくは0.08以下である。R(X)が上記範囲を超えると、磁気ヒステリシスループがブロード化することがあり、絶縁破壊電圧の増加が頭打ちとなる傾向にある。

【0021】

nは元素Xの酸化数を表す。例えばXがLiまたはNaの場合にはnは1であり、XがSrの場合にはnは2であり、XがY, La, Al, 又はBiの場合にはnは3であり、XがTi, Zr又はSiの場合にはnは4であり、XがP又はVの場合にはnは5である。Xとして単独の元素を用いてもよく、2以上の元素を組み合わせ用いてもよい。2以上の元素を組み合わせ用いる場合、nはモル平均で定義される。例えば、XとしてLi及びSrを0.2 : 0.8のモル比で使用する場合、nは以下のようにして求められる。

【0022】

$$n = 0.2 \times 1 + 0.8 \times 2 = 1.8$$

$b/(b+c/2)$ は、Mg系フェライト材料中のMg及びFeのモル量をそれぞれMgO及びFe₂O₃のモル量に換算した場合のMgO及びFe₂O₃のモル量の和 ($b+c/2$) に対するMgOのモル量 (b) の割合を表す。従って、 $b/(b+c/2)$ が大きい組成はMgリッチ組成に対応し、 $b/(b+c/2)$ が小さい組成はFeリッチ組成に対応する。本発明において $b/(b+c/2)$ は0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上であり、0.85以下、好ましくは0.70以下である。 $b/(b+c/2)$ が上記範囲未満では、過剰のFe₂O₃の生成によって絶縁破壊電圧が低下する傾向があり、 $b/(b+c/2)$ が上記範囲を超えると、非磁性相 (例えばMgO相) が過剰に生成し飽和磁化が低下しやすい。

【0023】

本発明の1つの態様では、上記の元素XをMg系フェライト材料に添加することにより、飽和磁化を損なうことなく絶縁破壊電圧を向上することができる。Feリッチ組成では、比較的高い飽和磁化が得られるものの絶縁破壊電圧が低いという問題があるため、本発明はFeリッチ組成において有効である。例えば本発明は、 $b/(b+c/2)$ が0.01以上であり、0.40以下、好ましくは0.30以下、さらに好ましくは0.20以下の組成において有効である。ただし、望ましい飽和磁化及び絶縁破壊電圧は用途に応じて変化するため、本発明がFeリッチ組成に限定されるものではない。ここで「元素XをMg系フェライト材料に添加する」とは、Mg系フェライト材料がXを含む組成を有するようにすることを指し、元素Xの添加方法、添加の際のXの原料、及びMg系フェライト材料中でのXの状態を限定するものではない。

【0024】

本発明の別の態様では、上記元素Xの添加により飽和磁化を向上することができる。かかる効果は、例えば、後述のCaを含有するMgフェライト材料で観測される。

以上の通り、本発明のMg系フェライト材料では絶縁破壊電圧及び／又は飽和磁化が向上する結果、階調性に優れた高品質の画像を得ることができる。

【0025】

これらの効果が得られる理由は明らかではないが、XがMg及び／又はFeサイトを置換することにより結晶の構造安定性や導電性に影響を及ぼしたり、超交換相互作用を介して磁気構造を変化させたり、固溶せずに粒界を修飾したり、他の相を形成させたり、磁区構造を変化させたりすることに起因するとも考えられる。

【0026】

本発明のMg系フェライト材料は、Caをさらに含有してもよい。Mg系フェライト材料がCaを含有する場合、絶縁破壊電圧が大きく低下することなく飽和磁化が増加する。一般に、Mgリッチ組成、例えば $b/(b+c/2)$ が0.30以上である組成ではMg量の増加に伴い飽和磁化の低下という問題が生じるため、Caの添加はMgリッチ組成において有効である。

【0027】

Caの添加量に特に制限はないが、 $R(\text{Ca})$ が0.001以上では、その効果を容易に検出できる。Caを過剰に添加すると不純物相（例えば $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ）が生成してかえって飽和磁化が低下するため、 $R(\text{Ca})$ は0.15以下、好ましくは0.10以下、好ましくは0.08以下である。

【0028】

本発明のMg系フェライト材料は、Li, Na, K, Sr, Y, La, Ti, Zr, V, Al, Si, P, Bi, 及びCa以外的一种以上の元素を含んでもよい。これらの元素はMg及びFeのサイトを置換してもよく、別の相を形成してもよい。ただし、環境規制の対応という観点からは、含有される重金属のモル数の和がMg及びCaのモル数の和を超えないことが好ましい。

【0029】

本発明のMg系フェライト材料は、飽和磁化が25 emu/g以上、好ましくは30 emu/g以上、さらに好ましくは40 emu/g以上であり、100 emu/g以下、好ましくは90 emu/g以下、さらに好ましくは80 emu/g以下、よりさらに好ましくは70 emu/g以下である。飽和磁化が小さすぎるとキャリア付着がおき、画質が低下する。飽和磁化が大きすぎても、穂が硬くなって画質の低下を招く。

【0030】

なお、ここで使用する飽和磁化の値は振動型磁力計を用いて14kOeで測定される値であり、測定方法は実施例記載の通りである。

本発明のMg系フェライト材料の絶縁破壊電圧は、1.5 kV以上、好ましくは2.5 kV以上である。絶縁破壊電圧が低すぎると、現像の際に感光体上の静電潜像電位のリークが生じ、キャリアの寿命低下も起きることがある。キャリアが高い絶縁破壊電圧を有する場合には、高い画質が長期間保持されるため、絶縁破壊電圧の上限に制限はないが、他の特性を充足するために10.0 kV以下、好ましくは7.5 kV以下、さらに好ましくは5.0 kV以下とすることができる。

【0031】

なお、ここで使用する絶縁破壊電圧の値は交流電圧を印加して漏れ電流値が110 mA以上となる値であり、測定方法は実施例記載の通りである。

該Mg系フェライト材料の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、 $200\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下である。粒径が小さすぎると感光体に付着しやすくなり、大きすぎると画像が粗くなり画質が低下する。平均粒径は、各種公知の造粒手段、粉碎手段、及び分級手段により制御することができる。

【0032】

以下、本発明のMg系フェライト材料及びMg系フェライトキャリアの製造方法について述べる。本発明のMg系フェライト材料は、i) 原料を混合する工程とii) 最高到達温度が $800\sim 1500^\circ\text{C}$ である粒子成長工程とiii) 最高到達温度が $300\sim 1000^\circ\text{C}$ である酸素含有雰囲気でのコンディショニング工程とを含む製造方法により製造できる。

【0033】

混合工程 i) に用いる原料は、Mg、Fe、Ca、及び上記の元素Xを含有する化合物であり、例えばこれらの酸化物、炭酸塩、水酸化物、オキシ水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩、酢酸塩、乳酸塩、塩化物といった各種の化合物が挙げられる。具体的には、Mg原料としてはMgO、MgCO₃、Mg(OH)₂、及びMgCl₂が挙げられる；Fe原料としてはFeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、及びFe(OH)_x (xは2以上3以下の数を表す) が挙げられる；Li原料としてはLi₂O、Li₂CO₃、LiOHが挙げられる；Na原料としてはNa₂O、Na₂CO₃、及びNaOHが挙げられる；K原料としてはK₂O、K₂CO₃、及びKOHが挙げられる；Sr原料としてはSrO及びSrCO₃が挙げられる；Y原料としてはY₂O₃が挙げられる；La原料としてはLa₂O₃が挙げられる；Ti原料としてはアナターゼ及びルチルを含むTiO₂が挙げられる；Zr原料としてはZr(OH)₄及びZrO₂が挙げられる；V原料としては各種のバナジウム酸化物が挙げられる；Al原料としては α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナを含む各種のアルミナが挙げられる；Siとしては各種のシリカが挙げられる；P原料としてはP₂O₅が挙げられる；Bi原料としてはBi₂O₃が挙げられる；Ca原料としてはCaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、及びCaCl₂が挙げられる。焼成過程での発生ガス処理を考慮すると、酸化物、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、及びオキシ水酸化物を使用することが好ましい。各々の元素について一つの化合物を使用してもよく、複数の化合物の混合物を原料としてもよい。また、共沈法などにより予め所定比で混合した原料を用いてもよい。

【0034】

上記の原料を秤量し、所定の組成になるように配合する。配合方法に特に制限はなく、各種の湿式混合及び乾式混合を用いることができるが、水による湿式混合を行うこともできる。例えば、湿式ボールミル、アトライター、ダイノミルなどで原料を粉碎混合し、スラリー化する。スラリーには、バインダーを所定量加えてもよい。バインダーとしては各種の高分子、例えばポリビニルアルコール、CMC、アクリル系増粘剤を用いることができる。ポリビニルアルコールを使用する場合には、上記の様にスラリー中に配合した原料の総和に対して0.1~5重量%であることが好ましい。必要に応じて分散剤、消泡剤等を適量添加することができる。焼結助剤をスラリーに添加してもよく、焼成前に固相混合してもよく、焼成または熱処理中に気相で供給してもよい。焼結助剤は後述する熱処理後に残存してもよい。

【0035】

このようにして得られたスラリーを、スプレードライヤーにて造粒乾燥し、球状ペレットにする。球状ペレットの形状は所望のフェライト材料の形状に応じて調整されるが、例えば、平均粒径を0.01~200 μ mとすることができる。

【0036】

原料全てをスラリー化してもよく、原料の一部、例えばMg含有化合物及びFe含有化合物をスラリー化して造粒乾燥し、残りの原料を固相で混合してもよい。

本発明の製造方法は、混合工程 i) に続き、不活性ガス雰囲気下で焼成して粒子を成長させる粒子成長工程 ii) と、酸素含有雰囲気下で熱処理を行って金属の酸化数、結晶構造、占有率、磁気構造等を制御するコンディショニング工程 iii) との少なくとも2つの加熱工程を含む。そして加熱工程の条件、例えば酸素濃度、焼成温度、焼成時間、熱処理温度及び熱処理時間を調整することにより、絶縁破壊電圧や飽和磁化といった磁性キャリアに求められる特性を制御することが可能である。例えば、工程 iii) を工程 ii) より高い酸素濃度雰囲気で行い、工程 ii) の最高到達温度を工程 iii) より高くすることができる。なお、上記の工程 ii) の前に仮焼を行ってもよい。工程 ii) と工程 iii) とは別々の工程としてもよく、連続して行ってもよい。

【0037】

工程 ii) は、酸素濃度が10 vol.%以下、好ましくは3 vol.%以下、好ましくは1 vol.%以下の不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン等の希ガス、及びそれらの混合物）雰囲気で行うことができる。この不活性ガス雰囲気中には、還元ガスを更に添加してもよい。酸素濃度の下限に特に制限はなく、実質的に酸素を含まない状態でもよい。ここで、実質的に酸素を含まない状態とは、酸素濃度が0.001 vol.%未満である状態をいう。ただし、

酸素濃度が0.001 vol. %以上の雰囲気は安価に作成できるという点で有利である。

【0038】

その後行われる工程 i i i) は酸素含有雰囲気中で行われる。酸素濃度の下限に制限はないが、0.05 vol. %以上が好ましく、70 vol. %以下、好ましくは50 vol. %以下、更に好ましくは25 vol. %以下である。酸素濃度が上記範囲を超えると、安全面で問題が生じる。酸素以外の気相成分は不活性ガスとすることが好ましい。

【0039】

工程 i i) の最高到達温度は所望の粒子成長が起きるように選択される。この温度は原料の粉碎及び混合の程度にも依存するが、平均粒径0.01~200 μm とするには800~1500℃とすることが好ましい。その後の工程 i i i) の温度は所望の物性が得られるよう選択され、例えば200~1500℃、好ましくは300~1000℃とされる。工程 i i) で、バインダー量が多くなるとバインダーの還元剤としての作用が無視できなくなるため、バインダーの種類に応じてその添加量を適宜調整する必要がある。

【0040】

得られたMg系フェライトを解砕機で解砕し、解砕粉を分級して各種用途のフェライト材料として所望の粒径及び粒度分布とし、使用に供する。分級には、篩い分けといった各種公知の手段を用いることができる。近年、磁気記録媒体、電波吸収体、磁心材料、電子写真現像剤の磁性成分といった磁性材料には、0.01~150 μm といった幅広い平均粒径が求められている。例えば2成分現像剤のキャリアには10~150 μm の平均粒径が求められており、磁性トナーには0.01~10 μm の平均粒径が求められている。平均粒径がこれらの範囲となるよう、造粒及び/又は分級の条件を調整することもできる。

【0041】

このようにして得られた本発明のMg系フェライト材料について、適宜表面処理を行うことができる。例えば、Mg系フェライト材料をコア材とし、その表面を樹脂で被覆することもできる。使用される被覆樹脂としては、被覆フェライト材料が所望の物性を充たせば特に制限はなく、例えばシリコン系樹脂（シリコン樹脂およびその誘導体を含む）、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエーテル系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は複合的に使用することができ、共重合体を使用することも可能である。複合的な使用には、混合コーティング及び重層コーティングが挙げられる。また、必要に応じて樹脂中に他の成分、例えば帯電制御剤、抵抗制御剤、密着性向上剤等を添加してもよい。

【0042】

上記の樹脂の被覆方法についても特に制限はなく、従来公知の方法は何れも使用することができ、適宜選択すればよい。例えば、流動層によるスプレー法や浸漬法が挙げられる。通常は、上記の樹脂をメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、クロロホルム、アルコール等の有機溶剤又はこれらの混合溶剤に希釈または分散させて樹脂溶液を調製し、又はエマルジョンにして使用する。そして当該樹脂溶液又はエマルジョンに本発明のフェライトコア材を浸漬させるか、または予めこのフェライトコア材を流動化させた状態で上記樹脂溶液をスプレーすることにより、樹脂層を形成する。流動状態でスプレーすることにより、均一な被膜を得ることができる。

【0043】

被覆樹脂の量は、フェライト材料の0.05~10.0重量%が好ましい。樹脂量が0.05重量%未満ではフェライト粒子表面が十分に被覆されないことがあり、10.0重量%以上ではフェライト粒子間で凝集が生じてしまうことがある。

【0044】

被膜形成後に溶剤除去及び樹脂の焼き付けを行うため、各種の加熱方法を用いることができる。加熱温度は使用した溶剤及び樹脂に依存するが、該樹脂の融点又はガラス転移点以上の温度にすることが望ましい。加熱処理した粒子を冷却した後、必要に応じて再度解砕及び分級が行われる。

【0045】

被覆工程を粒子成長工程 i i) とコンディショニング工程 i i i) の間に行い、樹脂の焼き付けと熱処理を同時に行うこともできる。

本発明のMg系フェライトキャリアは、トナーと所定の比率で混合して2成分現像剤として用いることができる。2成分系現像剤の場合、トナー濃度はキャリアに対し2~40重量%であることが好ましい。トナーとしては各種公知のトナーを使用することができ、その製造方法も特に制限されるものではなく、粉碎トナーであっても重合トナーでもよい。

【0046】

トナーは結着樹脂中に着色剤、帯電制御剤等を分散させたものである。結着樹脂として特に制限はなく、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、スチレン-クロロスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。着色剤及び荷電制御剤としては、従来公知の剤を適宜選択することができる。

【0047】

また、本発明のMg系フェライトはトナー中の材料としても使用することもできる。例えば、磁性トナーの磁性材料として使用することができる。

【実施例】

【0048】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例 1 ~ 27]

[Mg系フェライト材料の製造]

MgO、Fe₂O₃、CaO、及び表1に記載の添加物を原料として用い、Mg系フェライト材料を製造した。まず、これらの原料を表1に示す組成となるよう秤量した。秤量した原料をバインダー（ポリビニルアルコール）、分散剤、及び消泡剤とともに水に加え、湿式ボールミルで4時間粉碎混合し、スラリーを作成した。スラリー濃度は50重量%であった。スラリー中の原料の総量に対する消泡剤の量は0.1重量%であり、分散剤の量は0.15重量%であった。

【0049】

得られたスラリーをスプレードライヤーにて造粒乾燥し、球状ペレットとした。この球状ペレットを電気炉にて窒素雰囲気中において1200℃で焼成した。窒素雰囲気中の酸素濃度は1000ppm以下となるように調整した。さらに、この焼成物を酸素濃度20 vol. %の窒素雰囲気中において500℃で熱処理した。その後、解砕、分級して平均粒径50μmのMg系フェライトを得た。粒径が75μm以上の粒子は粒子全体の15重量%、45~63μmの粒子は50重量%、40μm以下の粒子は35重量%であった。

【0050】

表1では、Mg及びFeの量をMgO:Fe₂O₃のモル比で表記し、Caの量を(MgO+Fe₂O₃+CaO+X酸化物)の重量の和に対するCaOの重量%で表記し、Xの量を(MgO+Fe₂O₃+CaO+X酸化物)の重量の和に対するX酸化物の重量%で「添加物」の欄の下段に表記した。表中、「MgO」の欄の値は $(b / (b + c/2)) \times 100$ に該当し、「Fe₂O₃」の欄の値は $((c/2) / (b + c/2)) \times 100$ に該当し、「CaO」の欄の値は $R(Ca) \times 100$ に該当し、「添加物」欄の下段の値は $R(X) \times 100$ に該当する。

【0051】

得られたMg系フェライトの飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗を表1に示す。

【0052】

【表 1】

表1

試料	組成			飽和 磁化	絶縁破 壊電圧	電気 抵抗
	MgO : Fe ₂ O ₃ (モル比)	CaO (重量%)	上段 添加物 下段 重量%			
実施例1	20 : 80	1	Li ₂ O 0.5	59.4	3.4	2.2×10^{10}
実施例2	20 : 80	1	Li ₂ O 1.0	57.2	3.8	2.0×10^{10}
実施例3	20 : 80	1	Li ₂ O 2.0	52.3	4.0	2.0×10^9
実施例4	10 : 90	1	Li ₂ O 1.0	66.7	3.1	7.2×10^8
実施例5	20 : 80	1	Na ₂ O 0.5	61.2	3.2	3.2×10^9
実施例6	20 : 80	1	Na ₂ O 1.0	62.0	3.8	2.0×10^9
実施例7	20 : 80	1	Na ₂ O 2.0	58.0	4.0	3.3×10^7
実施例8	20 : 80	1	Na ₂ O 5.0	54.8	4.2	1.5×10^7
実施例9	20 : 80	1	Na ₂ O 8.0	47.8	3.8	1.5×10^7
実施例10	20 : 80	8	Na ₂ O 1.0	44.5	4.3	1.0×10^8
実施例11	20 : 80	15	Na ₂ O 1.0	33.1	4.0	1.0×10^8
実施例12	15 : 85	1	Na ₂ O 1.0	64.5	4.0	4.6×10^7
実施例13	10 : 90	1	Na ₂ O 1.0	70.1	3.3	7.2×10^7
実施例14	20 : 80	1	SrO 0.5	64.4	2.6	3.5×10^{10}
実施例15	20 : 80	1	SrO 1.0	64.3	3.1	2.0×10^{10}
実施例16	20 : 80	1	SrO 2.0	62.1	3.5	5.1×10^{10}
実施例17	10 : 90	1	SrO 1.0	71.1	2.5	4.8×10^8
実施例18	20 : 80	1	Al ₂ O ₃ 1.0	61.4	1.8	2.0×10^{10}
実施例19	20 : 80	1	SiO ₂ 1.0	54.7	2.9	1.8×10^9
実施例20	20 : 80	1	P ₂ O ₅ 1.0	53.5	2.3	3.5×10^9
実施例21	20 : 80	1	K ₂ O 1.0	53.8	3.7	4.3×10^7
実施例22	20 : 80	1	TiO ₂ 1.0	54.9	3.0	2.1×10^9
実施例23	20 : 80	1	V ₂ O ₅ 1.0	55.7	2.2	5.2×10^8
実施例24	20 : 80	1	Y ₂ O ₃ 1.0	51.7	2.2	4.3×10^9
実施例25	20 : 80	1	ZrO ₂ 1.0	55.5	2.4	4.2×10^9
実施例26	20 : 80	1	Bi ₂ O ₃ 1.0	62.7	1.8	3.5×10^{10}
実施例27	20 : 80	1	La ₂ O ₃ 1.0	55.4	1.5	1.1×10^{10}

【0053】

【比較例1～5】 MgO、Fe₂O₃、及びCaOを表1記載の組成となるよう秤量分取し、実施例1～27と同様の方法によりMg系フェライトを製造した。

【比較例6】 MgO、Fe₂O₃、及びCaOに加えてB₂O₃も原料として用いた点を除き、比較例1～5と同様の方法によりMg系フェライトを製造した。

【0054】

比較例1～6における飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗の値を表2に示す。

【表2】

試料	組成			飽和 磁化	絶縁破 壊電圧	電気 抵抗
	MgO : Fe ₂ O ₃ (モル比)	CaO (重量%)	上段 添加物 下段 重量%			
比較例1	20 : 80	1	—	63.2	1.3	1.4×10^{11}
比較例2	20 : 80	8	—	39.0	4.0	5.2×10^8
比較例3	20 : 80	15	—	28.1	4.0	4.5×10^8
比較例4	15 : 85	1	—	70.0	1.2	1.7×10^{10}
比較例5	10 : 90	1	—	73.8	1.1	2.2×10^9
比較例6	20 : 80	1	B ₂ O ₃ 1.0	62.6	0.8	2.8×10^9

表1及び表2に示す通り、Li, Na, K, Sr, Y, La, Ti, Zr, V, Al, Si, P, 又はBiを含有する本発明のMg系フェライトでは絶縁破壊電圧が改善され、飽和磁化は適切な範囲内に維持されることがわかる。また、R(Ca)が0.08を超える場合、例えばR(Ca)=0.15（実施例11及び比較例3）の場合には、絶縁破壊電圧を低下させることなく飽和磁化を向上させることができる。

【0055】

以上の実施例では、Caを含有するMg系フェライト材料についてLi, Na, Sr, B, Al, Si, P, K, Ti, V, Y, Zr, Bi, 又はLaの添加による効果を示すが、かかる効果はCaを含有するMg系フェライト材料に限定されるものではない。

【0056】

飽和磁化、絶縁破壊電圧、及び電気抵抗の測定条件は以下の通りである。

<飽和磁化の測定>

飽和磁化測定には振動型磁力計（VSMP-1S, 東英工業製）を用い、試料を測定用カプセル（0.0565cc）に充填して磁場14kOeで測定した。

<絶縁破壊電圧の測定>

絶縁破壊電圧測定は、N極およびS極を対向させ磁極間間隔8mmとした測定器でおこなった（磁極：表面磁束密度1500G、対向磁極面積10×30mm）。測定器の概要を図1に示す。この磁極間に非磁性の平行平板電極（電極面積10×40mm、電極間隔4mm）を配置し、該電極間に試料を200mg入れ、磁力により電極間に試料を保持した。耐電圧試験器（TOS5051、菊水電子工業製）を用いて交流電圧を印加し、漏れ電流値が110mA以上となる印加電圧値を絶縁破壊電圧とした。

<電気抵抗>

電気抵抗測定には上記の絶縁破壊電圧測定と同様の電極に試料を保持し、絶縁抵抗測定器（TR-8601、武田理研製）を用いて直流電圧100Vを印加して測定した。

[発明の効果]

【0057】

本発明のMg系フェライト材料では、従来のMg-Fe-O系フェライトの課題であった低い絶縁破壊電圧が改善される。その結果、該Mg系フェライト材料は、電子写真現像用キャリアとして求められる絶縁破壊電圧及び飽和磁化の特性を充足する。本発明の電子写真現像用Mg系フェライトキャリアにより、近年の環境規制に対応できるだけでなく高画質化を図ることができ、現像剤の幅広い設計が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】 図1は、絶縁破壊電圧測定器の回路図面である。

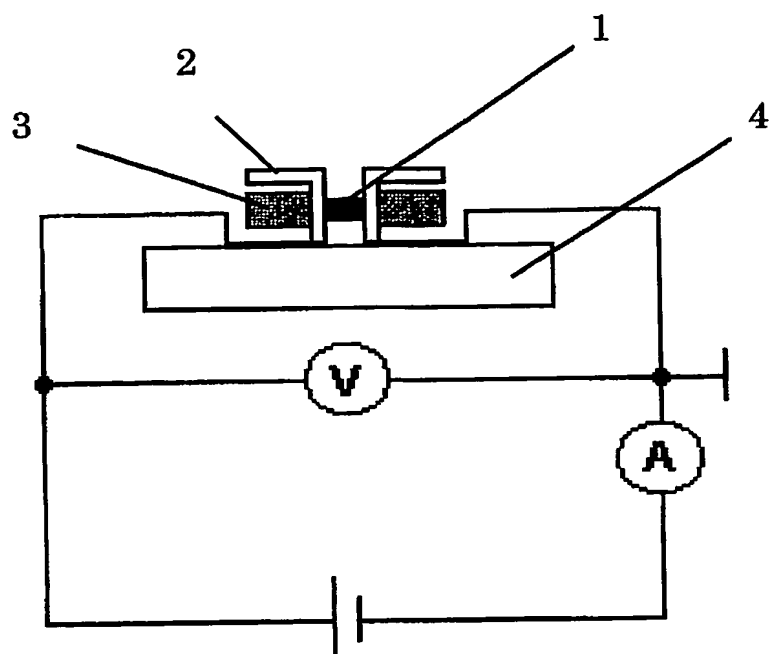
【符号の説明】

【0059】

- 1:試料
- 2:真鍮
- 3磁極
- 4:テフロン（R）支持台

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高い絶縁破壊電圧及び電子写真現像に適した飽和磁化を有するMg系フェライト

、該フェライトを含むキャリア、及び該キャリアを含む電子写真現像剤を提供する。

【解決手段】 本発明のMg系フェライト材料は、Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al, Ga, Si, Ge, P, Sb, Bi, またはそれらの組み合わせを含み、飽和磁化が30～80emu/gであり、絶縁破壊電圧が1.5～5.0 kVである。該Mg系フェライト材料により、高画質化と環境規制への対応を図ることができる。

特願 2 0 0 3 - 3 8 2 6 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 5 7 1 1 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 2 番 1 号

氏 名

関東電化工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.